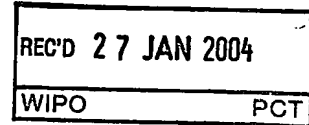


0 / 5300 02

PCT/EP 03 / 10906

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

31 MAR 2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 46 459.6

Anmeldetag: 4. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole und deren Anwendung in Brennstoffzellen

IPC: C 08 J, B 01 D, H 01 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

W. Wehnert
Wehnert

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
02/00
EDV-L

Protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole und deren Anwendung in Brennstoffzellen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

10

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

15

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

20

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

25

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

30

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschmembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben:

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorosulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch

erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 5635041).

Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomeren bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US5834523 beschrieben.

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfpfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfpfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleichzeitig mit der Pfpfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.

Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und

Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

Problematisch an derartigen Membranen ist jedoch deren aufwendige und somit teure Herstellung, da üblich zunächst verschiedene Polymere gebildet werden, welche anschließend häufig mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen werden. Zur Darstellung der sulfonierten Polymere wird üblicherweise das PEK in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend mit einem aggressiven Sulfonierungsreagenz, beispielsweise Oleum oder Chlorsulfonsäure, umgesetzt. Diese Reaktion ist relativ kritisch, da das Sulfonierungsreagenz ein starkes Oxidationsmittel darstellt, so dass ein Abbau des PEK nicht ausgeschlossen werden kann, wobei insbesondere die mechanischen Eigenschaften des Polymers nachteilig beeinflusst werden. Das sulfonierte Polymer wird in einem weiteren Prozeßschritt isoliert und in die neutrale Form überführt. Danach wird das Polymer wieder in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung kann unter anderem ein Polymerfilm gegossen werden. Das hierzu verwendete Lösungsmittel, beispielsweise N-Dimethylacetamid muß anschließend entfernt werden. Dementsprechend ist das Verfahren zur Herstellung derartiger Membranen aufwendig und somit teuer.

Bei diesen Sulfonierungsverfahren unter dem Einsatz sehr starker Sulfonierungsagenzien findet eine unkontrollierte Sulfonierung an einer Vielzahl an Stellen des Polymers statt. Die Sulfonierung kann auch zu Kettenbruch und somit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und schliesslich zum vorzeitigen Versagen der Brennstoffzelle führen.

Auch sulfonierte Polybenzimidazole sind bereits aus der Literatur bekannt. So beschreibt US-A-4634530) eine Sulfonierung einer undotierten Polybenzimidazol-Folie mit einem Sulfonierungsmittel wie Schwefelsäure oder Oleum im Temperaturbereich bis 100°C.

Des weiteren haben Staiti et al (P. Staiti in J. Membr. Sci. 188 (2001) 71) die Herstellung und Eigenschaften von sulfoniertem Polybenzimidazole beschrieben. Dazu war es nicht möglich die Sulfonierung an dem Polymer in der Lösung

vorzunehmen. Bei Zugabe des Sulfonierungsmittels zu der PBI/DMAc Lösung fällt das Polymer aus. Zur Sulfonierung wurde zunächst ein PBI-Film hergestellt und dieser in eine verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zur Sulfonierung wurden die Proben dann bei Temperaturen von ca. 475°C während 2 Minuten behandelt. Die sulfonierten PBI Membranen besitzen nur eine maximale Leitfähigkeit von $7,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei einer Temperatur von 160°C. Die maximale Ionenaustauschkapazität beträgt 0,12 meq/g. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass solchermassen sulfonierte PBI Membranen nicht für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet sind.

Die Herstellung von sulfoalkylierten PBI Membranen durch die Umsetzung eines hydroxyethyl-modifizierten PBI mit einem Sulton ist in US-A-4997892 beschrieben.

Basierend auf dieser Technologie können sulfopropylierte PBI Membranen hergestellt werden (Sanui et al in Polym. Adv. Techn. 11 (2000) 544). Die Protonenleitfähigkeit solcher Membranen liegt bei 10^{-3} S/Cm und ist somit für Anwendungen in Brennstoffzellen, bei denen 0,1 S/cm angestrebt sind, zu niedrig.

Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die -
zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure
(meist konzentrierte Phosphorsäure) üblicherweise nach der Formgebung der
Polyazolfolie beigefügt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten
bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt
dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe
mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs
genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure dotierten Membran ist die
Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige
Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne
eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies
liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne
zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthus Mechanismus transportieren zu
können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich
weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit
des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark
verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des
wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas,
Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von
Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen
<100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können
jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal
of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen
Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu
Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der
elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische
Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der
Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht

also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem jedoch auch Nachteile auf. So ist die Haltbarkeit von Phosphorsäure dotierten Membranen noch zu verbessern. Hierbei wird die Lebensdauer insbesondere durch einen Betrieb der Brennstoffzelle unterhalb von 100°C , beispielsweise bei 80°C deutlich herabgesetzt. In diesem Zusammenhang ist jedoch festzuhalten, dass beim An- und Herunterfahren der Brennstoffzelle die Zelle bei diesen Temperaturen betrieben werden muss.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. So ist die Herstellung von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ teuer, da üblich zunächst ein Polymer gebildet wird, welches anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen wird. Nach der Trocknung der Folie wird diese in einem letzten Schritt mit einer Säure dotiert. So haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an

Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann.

Des weiteren ist die Leistungsfähigkeit, beispielsweise die Leitfähigkeit von bekannten Membranen noch zu verbessern.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben löst. Insbesondere soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

Des weiteren soll die Betriebstemperatur von $<80^{\circ}\text{C}$ bis auf 200°C ausgeweitet werden können, ohne dass die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt werden würde.

Gelöst werden diese Aufgaben durch eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole mit allen Merkmalen des Anspruchs 1.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Des weiteren kann eine erfindungsgemäße Membran einfach und kostengünstig hergestellt werden. So kann insbesondere auf große Mengen an teuren Lösungsmitteln, wie Dimethylacetamid verzichtet werden.

Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 80°C betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst phosphonsäuregruppenhaltige Monomere zur Herstellung von Polyazolen. Dementsprechend können entweder die zur Herstellung dieser Polymere notwendigen Tetra-Amino-Verbindungen oder die aromatischen Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxygruppen

Phosphonsäurereste aufweisen. Des weiteren können sowohl die Tetra-Amino-Verbindungen als auch die aromatischen Carbonsäuren Phosphonsäuregruppen aufweisen. Hierbei können die Mischungen auch Tetra-Aminoverbindungen und aromatische Carbonsäuren umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen, entsprechen im allgemeinen der Formel (A)



worin

Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,

r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die

aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und

Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



10

oder der allgemeinen Formel (2)



15

ist, worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

20

Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Falls Y eine Bindung

darstellt, ist p gleich 1, wobei die Gruppe Z unmittelbar an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden ist. In diesem Fall stellt die Zahl r die Anzahl der Gruppen Z dar, die über eine Bindung an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden sind.

5

Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens
 10 eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, wobei heteroaromatische Gruppen 3 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon,
 15 Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol,
 20 Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin,
 25 Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin
 30 und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Der Ausdruck „1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe“ kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Er umfasst neben den vorstehend schon genannten aromatischen und heteroaromatischen Gruppen u. a.

Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Cycloalkylthio-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein.

5 Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

10 Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

15 Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkynylgruppen gehören die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin, 2-Butinyl-, 2-Pentinyl- und die 2-Decinyl-Gruppe.

20 Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

25 Zu den bevorzugten Alkoxycarbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl- Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

30 Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

5 Zu den bevorzugten heteroaliphatischen Gruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylreste, in denen mindestens eine Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe NR^2 ersetzt ist und R^2 Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeutet.

10 Erfindungsgemäss ganz besonders bevorzugt werden verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Cycloalkyl- bzw. Cycloalkyloxygruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, 15 vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Obwohl bei den vorstehend genannten Resten ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, Thiol- oder Hydroxygruppen sowie Gruppen der allgemeinen Formel NR^2R^3 und $N^+R^2R^3R^4$ ersetzt sein können, wobei 20 die Reste R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeuten, haben sich nicht substituierte Reste als besonders zweckmässig erwiesen.

25 Zu diesen Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5-phosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5,5'-diphosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5-phosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5,5'-diphosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5-phosphonsäure und 30 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5,5'-diphosphonsäure.

Des weiteren kann die Mischung aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen umfassen, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die

mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen, entsprechen im allgemeinen der Formel (C)



worin

Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,

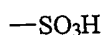
5 Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,

r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die

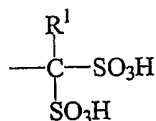
10 aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und

Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

oder der allgemeinen Formel (4)



(4)

15

ist, worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

20

Neben den freien Sulfonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigelegt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Derartige Verbindungen lassen sich besonders einfach durch Sulfonierung von bekannten, im allgemeinen kommerziell erhältlichen Aromaten oder Heteroaromaten erhalten. Falls Y eine Bindung darstellt, ist p gleich 1, wobei die Gruppe Z unmittelbar an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden ist. In diesem Fall stellt die Zahl r die Anzahl der Gruppen Z dar, die über eine Bindung an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden sind.

Zu den aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen enthalten, gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5-sulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5,5'-disulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5-sulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5,5'-disulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5-sulfonsäure und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5,5'-disulfonsäure.

Des weiteren kann die Mischung aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten. Zu diesen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate. Hiervon sind 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol besonders bevorzugt.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren sowie deren Derivate umfassen, die Phosphonsäuregruppen enthalten. Hierbei handelt es sich unter anderem um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Derivate. Zu den bevorzugten Derivaten gehören unter anderem die Ester, insbesondere C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, die Anhydride oder die Säurehalogenide, insbesondere die Säurechloride und/oder die Säurebromide.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, entsprechen im allgemeinen der Formel (B)



5 worin

Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,

10 X, ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel OR^2 darstellt, worin R^2 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,

15 r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und

Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



20

oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1).

Zu den bevorzugten aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten gehören unter anderem 2,5-Dicarboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Dicarboxyphenylphosphonsäure, 3,4-Dicarboxyphenylphosphonsäure und 3,5-Dicarboxyphenylphosphonsäure.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren sowie deren Derivate umfassen, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Hierbei handelt es sich unter anderem um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Derivate. Zu den bevorzugten Derivaten gehören unter anderem die Ester, insbesondere C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, die Anhydride oder die Säurehalogenide, insbesondere die Säurechloride und/oder die Säurebromide.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, entsprechen im allgemeinen der Formel (D)



worin

Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren

Derivate, beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,

X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel OR^2 darstellt, worin R^2 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist, p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,

r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und

Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

Neben den freien Sulfonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigelegt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Derartige Verbindungen

lassen sich besonders einfach durch Sulfonierung von bekannten, im allgemeinen kommerziell erhältlichen Aromaten oder Heteroaromaten erhalten.

5 Zu den bevorzugten aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten gehören unter anderem 2,5-Dicarboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Dicarboxyphenylsulfonsäure, 3,4-Dicarboxyphenylsulfonsäure und 3,5-Dicarboxyphenylsulfonsäure.

Des weiteren kann die Mischung aromatische Carbonsäuren umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen umfassen. Hierbei handelt es sich um Dicarbonsäuren und
10 Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurehalogenide, insbesondere deren Säurehalogenide und/oder Säurebromide. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure,
20 Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tricarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich
30 bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen, handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den heteroaromatischen Carbonsäuren, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen, handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride.

Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. Diese Angaben beziehen sich auf die Summe der Carbonsäuren, unabhängig vom Phosphonsäuregehalt.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfassen, handelt es sich bevorzugt um 2,3-Diamino-5-carboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure.

Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der

Mischung beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Des weiteren kann die gemäß Schritt A) herzustellende Mischung auch aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe umfassen. Hierbei handelt es sich bevorzugt um 2,3-Diamino-5-carboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure.

Des weiteren kann die Mischung auch aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäuren enthalten, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten. Zu diesen gehört unter anderem Diaminobenzoesäure, 4-Phenoxycarbonyl-3,4'-diaminodiphenylether und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1. Diese Angaben sind unabhängig vom Phosphonsäuregehalt der Carbonsäuren.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele für Dicarbonsäuren ohne Phosphonsäuregruppe sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure,

Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. Carbonsäuren mit Phosphonsäuregruppen lassen sich auf einfache Weise von den zuvor genannten Verbindungen ableiten.

5 Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

10 Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

15 Der Gehalt an Phosphonsäuregruppen enthaltenden Monomeren, bezogen auf alle Monomere, die zur Herstellung von Polyazolen dienen, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Hierbei sind insbesondere Mischungen bevorzugt, die Phosphonsäuregruppen enthaltende Carbonsäuren mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen sowie Tetra-Amino-Verbindungen ohne Phosphonsäuregruppen umfassen.

25 Der Gehalt an Sulfonsäure enthaltenden Monomeren, bezogen auf alle Monomeren, die zur Herstellung von Polyazolen dienen, liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

30 Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das molare Phosphor zu Stickstoff Verhältnis (P/N-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen Polyazole, zwischen 0,02 und 0,5, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,35 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,25, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das P/N-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

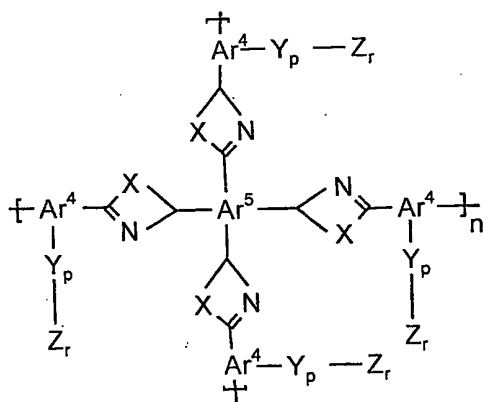
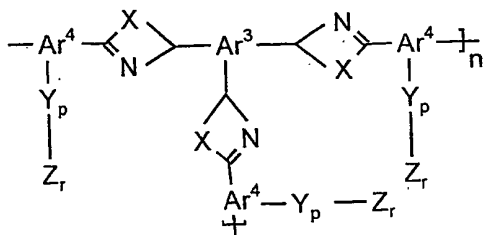
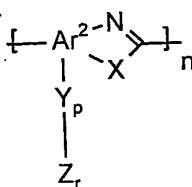
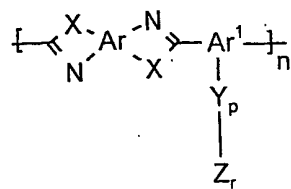
Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das molare Schwefel zu Stickstoff Verhältnis (S/N-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen Polyazole, zwischen 0,02 und 2, bevorzugt zwischen 0,05 und 1 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,25, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das S/N-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

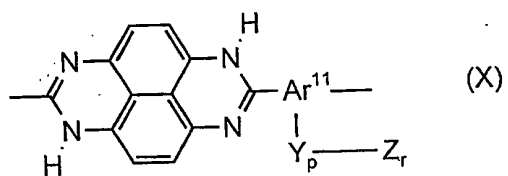
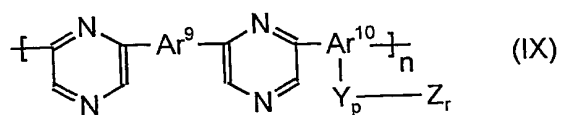
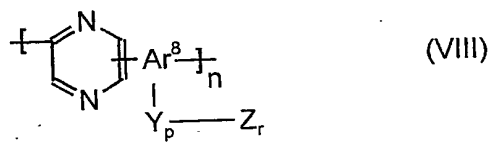
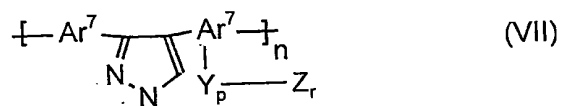
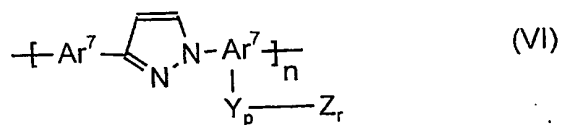
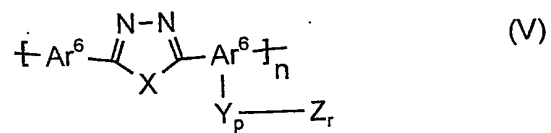
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das molare Schwefel zu Phosphor Verhältnis (S/P-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen Polyazole, zwischen 0 und 10, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 4, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das S/P-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

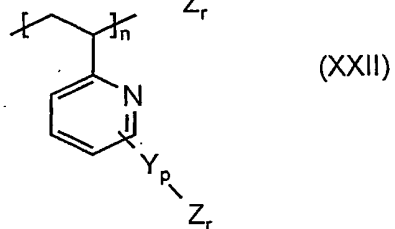
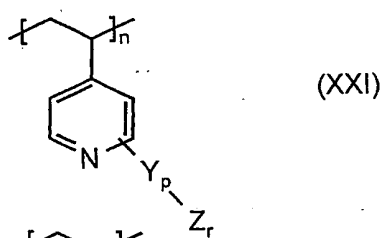
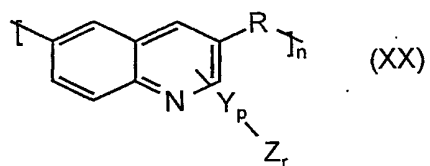
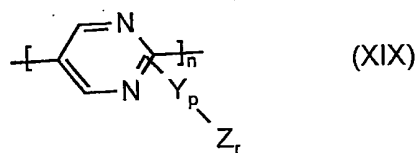
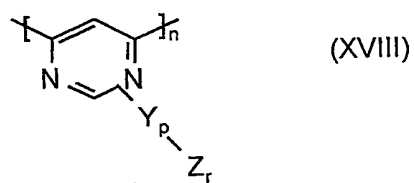
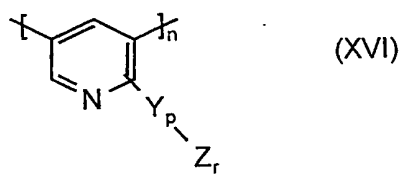
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird in Schritt A) eine Mischung gebildet, die mindestens ein Phosphonsäuregruppen enthaltende, aromatische Carbonsäure und mindestens eine Aminoverbindung ohne

Phosphonsäuregruppen umfasst. Wird eine solche Mischung eingesetzt, so wird in Schritt B) ein Phosphonsäuregruppen enthaltendes Polyazol gebildet umfassend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)







worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 5 Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 10 Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 15 Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 20 Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- 25 Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- 30 R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

- p unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an den Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe verknüpft ist,
- r unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe geknüpft sind, und
- Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

- 15 Hierbei umfassen die Zahlen n und m, die die Anzahl der Wiederkehrenden Einheiten darstellt, auch die Wiederkehrenden Einheiten, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen.

- 20 Die Begriffe „aromatische oder heteroaromatische Gruppe“ sowie „1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe“ wurden zuvor dargelegt.

- 25 Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

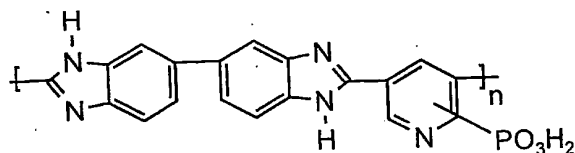
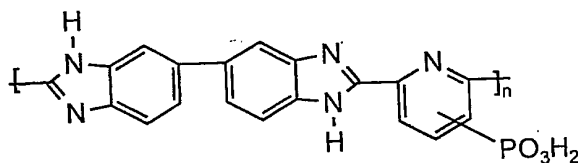
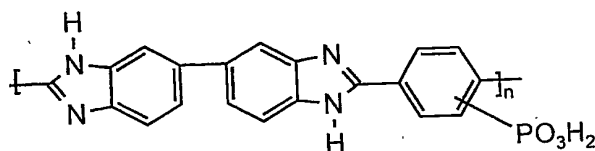
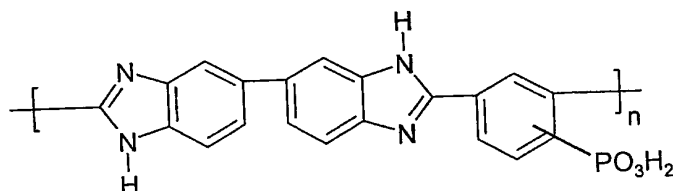
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

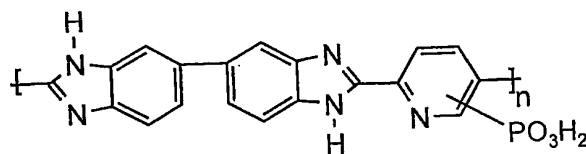
Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

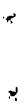
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

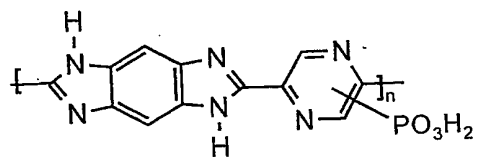
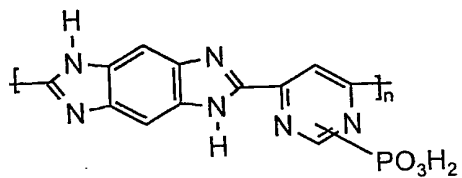
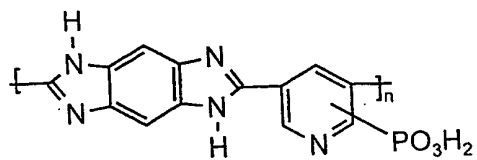
5



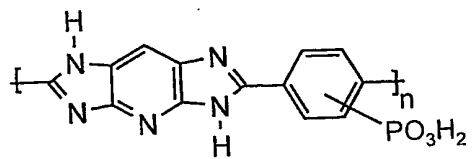
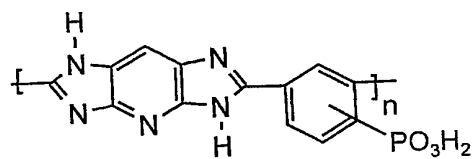
10



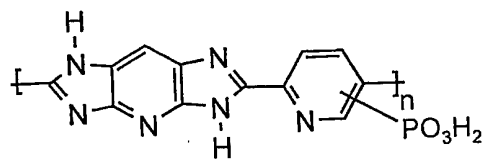


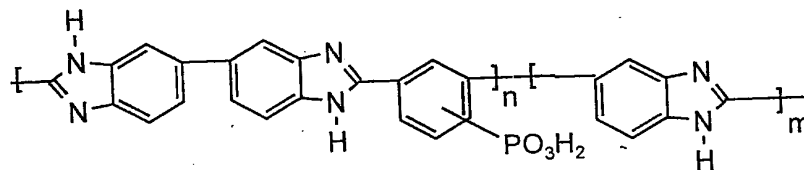
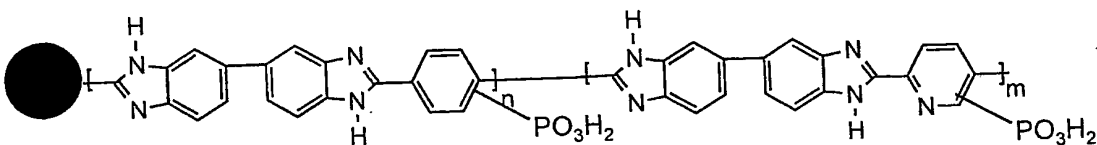
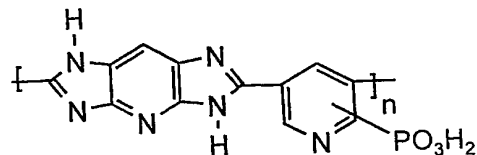
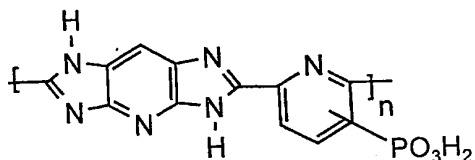


5



10





5

wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Hierbei umfassen die Zahlen n und m , die die Anzahl der Wiederkehrenden Einheiten darstellt, auch die Wiederkehrenden Einheiten, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen. Diese Einheiten entstehen durch eine Polyreaktion von Monomeren, insbesondere von aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Säuregruppen, die keine Phosphonsäuregruppe umfassen.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität liegt diese im Bereich von 0,3 bis 10 dl/g, vorzugsweise 1 bis 5 dl/g.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

5 Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, insbesondere 100°C bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt.

10 Es hat sich weiterhin gezeigt, dass bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-
15 4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, die Temperatur in Schritt B) im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C
20 und 250°C, günstig ist. Diese Temperaturbereiche gelten auch für die entsprechenden Phosphonsäuregruppen enthaltenden Carbonsäuren.

25 In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch organische Lösungsmittel enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. So kann beispielsweise die Rheologie der Lösung verbessert werden, so dass diese leichter extrudiert oder gerakelt werden kann.

30 Die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung kann auch noch gelöstes, dispergiertes oder suspendiertes Polymer enthalten. Derartige Polymere können auch nach Schritt B) der Mischung zugegeben werden.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(cloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylmethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat; Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon; Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polymine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine; Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Des weiteren kann die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung auch Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen umfassen. Diese Polymere können der Mischung auch nach Schritt B) zugesetzt werden. Diese Säuregruppen umfassen insbesondere Sulfonsäuregruppen. Die mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymere besitzen vorzugsweise einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen im Bereich von 0,5 bis 3 meq/g. Dieser Wert wird über die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) bestimmt.

Zur Messung der IEC werden die Sulfonsäuregruppen in die freie Säure überführt. Hierzu wird das Polymere auf bekannte Weise mit Säure behandelt, wobei überschüssige Säure durch Waschen entfernt wird. So wird das sulfonierte Polymer zunächst 2 Stunden in siedendem Wasser behandelt. Anschliessend wird überschüssiges Wasser abgetuppt und die Probe während 15 Stunden bei 160°C im Vakkumtrockenschrank bei $p < 1$ mbar getrocknet. Dann wird das Trockengewicht der Membran bestimmt. Das so getrocknete Polymer wird dann in DMSO bei 80°C während 1h gelöst. Die Lösung wird anschliessend mit 0,1 M NaOH titriert. Aus dem Verbrauch der Säure bis zum Äquivalentpunkt und dem Trockengewicht wird dann die Ionenaustauschkapazität (IEC) berechnet.

Derartige Polymere sind in der Fachwelt bekannt. So können Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere beispielsweise durch Sulfonierung von Polymeren hergestellt werden. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben. Hierbei können die Sulfonierungsbedingungen so gewählt werden, dass ein niedriger Sulfonierungsgrad entsteht (DE-A-19959289).

So wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Polymere durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind sulfonierte Polyetherketone (DE-A-4219077, WO96/01177), sulfonierte Polysulfone (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertes Polyphenylensulfid (DE-A-19527435) bekannt.

US-A-6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschliessende Sulfonierung zur Verwendung für Brennstoffzellen.

Des weiteren können derartige Polymere auch durch Polyreaktionen von Monomeren erhalten werden, die Säuregruppen umfassen. So können perfluorinierte Polymere wie in US-A-5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden.

Zu diesen Perfluorosulfonsäurepolymeren gehört unter anderem Nafion® (US-A-3692569). Dieses Polymer kann wie in US-A-4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden.

- 5 Zu den bevorzugten Polymeren mit Säuregruppen gehören unter anderem sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polysulfone, sulfonierte Polyphenylensulfide, perfluorinierte sulfonsäuregruppenhaltige Polymere, wie in US-A-3692569, US-A-5422411 und US-A-6110616 beschrieben.
- 10 Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt B) und/oder Schritt C) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D)
- 15 beigefügt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

- 20 Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,
- Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 ,
- 25 HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

- Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,
- 30 H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC, Si₃N₄, Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

5 Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Behandlung gemäß
10 Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-
15 10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive
20 in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:
25 Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
30 Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfoimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET),
5 Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylensulfiden (PPS) und Polypropylen (PP).

10 Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

15 Die Dicke des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 15 und 3500 μm , insbesondere zwischen 20 und 3000 μm , besonders bevorzugt zwischen 30 und 1500 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 1200 μm .

20 Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck
25 erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

30 Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran. Die verfestigte Membran hat im allgemeinen eine Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1500 μm , wobei die Membran selbsttragend ist.

Durch die Verfestigung der Membran gemäß Schritt D) erhöht sich auch deren Härte, die mittels Mikrohärtemessung gemäss DIN 50539 bestimmt werden kann. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 5 mN/mm² und bevorzugt mindestens 20 mN/mm², ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Bei diesen Härtewerten sind die Membranen im allgemeinen selbsttragend. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen C_{HU} 0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 30%, bevorzugt weniger als 15% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt YHU mindestens 0,1 MPa, insbesondere mindestens 2 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 5 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

5 Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

10 Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine

15 Wiederholungseinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 80, insbesondere zwischen 12 und 60, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

20 Im Anschluss an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Sauerstoff noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die

25 Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

30 Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte

Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Falls die erfindungsgemäßen Membranen Polyazole mit Sulfonsäuregruppen umfassen, zeigen die Membranen auch bei einer Temperatur von 70°C eine hohe Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist unter anderem abhängig vom Sulfonsäuregruppendeinhalt der Polyazole. Je höher dieser Anteil, desto besser die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Hierbei kann eine erfindungsgemäße Membran bei geringen Temperaturen befeuchtet werden. Hierzu kann beispielsweise die als Energiequelle eingesetzte Verbindung, beispielsweise Wasserstoff, mit einem Anteil an Wasser versehen werden. In vielen Fällen genügt jedoch auch das durch die Reaktion gebildete Wasser, um eine Befeuchtung zu erzielen.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäure-dotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805
10 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der
Beschreibung.

15 In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der
vorliegenden Erfindung.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

25 A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine
30 Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder Schritt B) auf einer Elektrode,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.

Der Vollständigkeit halber sei festgehalten, dass sämtliche bevorzugten Ausführungsformen einer selbsttragenden Membran entsprechend auch für eine unmittelbar auf die Elektrode aufgebrachte Membran gelten.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung hat die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 2000 μm , insbesondere zwischen 3 und 1500 μm , besonders bevorzugt 5 bis 500 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 bis 200 μm , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Behandlung gemäß Schritt D) führt zu einer Härtung der Beschichtung. Hierbei erfolgt die Behandlung solange, bis die Beschichtung eine genügende Härte aufweist, um zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst werden zu können. Eine genügende Härte ist gegeben, wenn eine entsprechend behandelte Membran selbsttragend ist. In vielen Fällen genügt jedoch eine geringere Härte. Die gemäß DIN 50539 (Mikrohärtemessung) bestimmte Härte beträgt im allgemeinen mindestens 1 mN/mm^2 , bevorzugt mindestens 5 mN/mm^2 und ganz besonders bevorzugt mindestens 15 mN/mm^2 , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der

Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

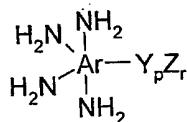
5 Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

15

Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen der Formel (A) umfasst



(A),

worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,

- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

3. Membran gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren der Formel (B) umfasst



worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,
X ein Halogenatom oder eine Gruppe der Formel OR² darstellt, worin R² ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,
Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

4. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen der Formel (C) umfasst



worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

15



5. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren der Formel (D) umfasst



worin

20

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,

- X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel OR^2 darstellt, worin R^2 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

6. Membran gemäß Anspruch 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten, und aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren, die mindestens eine Phosphonsäuregruppen enthalten, umfasst.
7. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 3,3',4,4'-

Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und/oder 1,2,4,5-Tetraaminobenzol umfasst.

8. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride umfasst.

9. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 2,3-Diamino-5-carboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure umfasst.

10. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 2,3-Diamino-5-carboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure umfasst.

11. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische Tricarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide umfasst.
12. Membran gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid); 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure; 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure umfasst.
13. Membran gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung heteroaromatische Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und/oder Tetracarbonsäuren umfasst, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.
15. Membran gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-

C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

- 5 16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Diaminbenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate umfasst.
- 10 17. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt.
- 15 18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Lösung zusätzlich dispergiertes und/oder suspendiertes Polymer enthält.
19. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung gemäß Schritt D) bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C in Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgt.
- 20 20. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden beträgt.
- 25 21. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran durch Einwirkung von Sauerstoff vernetzt wird.
22. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 µm erzeugt wird.
- 30 23. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 µm hat.
24. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

B) Erwärmen der Mischung erhärtlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,

C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder Schritt B) auf einer Elektrode,

D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese eine Oberflächenhärte aufweist.

25. Elektrode gemäß Anspruch 24, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm hat.

26. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.

27. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 24 oder 25 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.

28. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 26 oder 27.

Zusammenfassung

Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole und deren Anwendung in Brennstoffzellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembranen umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.